Beitrag zur Kenntnis der Amylalkohole.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Von

Ernst Nolda

aus Berlin.

Tag der Promotion: 4. August 1908.

251

Referenten:

Professor Dr. **Gabriel.**

Professor Dr. **Nernst.**

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke), Berlin N. 24,
Linienstraße 158.

Meiner Groſstante

Frau Anna Sisum

in Dankbarkeit

zugeeignet.

Die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles, das bekanntlich aus den beiden fast gleich hoch siedenden Alkoholen, dem Isoamylalkohol (Methyl-3-butanol-1) und dem aktiven Amylalkohol (d-Methyl-2-butanol-1), besteht, ist trotz vieler Versuche jahrzehntelang eine ungelöste Aufgabe geblieben. Auf dem zuerst von Pasteur[1]) angegebenen Wege der Überführung der Alkohole in die baryumamylschwefelsauren Salze und der Trennung der verschieden löslichen Sulfate durch wiederholte Kristallisation, gelang es nämlich nicht, den aktiven Amylalkohol rein darzustellen. Dies zeigte sich, als Le Bel[2]) nach einer anderen Methode, die auf der verschiedenen Esterifizierungsgeschwindigkeit der beiden Alkohole durch Chlorwasserstoff beruht, einen stärker drehenden Alkohol erhielt, der freilich ebenfalls nicht rein war. Die Ursache für die Unzulänglichkeit des Pasteurschen Verfahrens blieb unaufgeklärt, bis sie W. Marckwald[3]) in der Tatsache begründet fand, daß die beiden amylschwefelsauren Salze miteinander feste Lösungen bilden. Ihm gelang es auch, als erster eine vollständige Isolierung der Baryumamylsulfate voneinander zu erreichen und damit zugleich die Reindarstellung des aktiven Amylalkohols zu verwirklichen, indem er zur

[1]) Compt. rend. 41, 296 (1855). Ann. de Chim. 96, 255 (1855).

[2]) Compt. rend. 77, 1021 (1873). Bull. de la soc. chim. (2) 21, 542 (1874); 25, 545 (1876).

[3]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 34, 479 (1901).

Trennung der Mischkristalle ein ganz anderes, der fraktionierten Destillation nachgeahmtes Kristallisationsverfahren anwandte.

Nachdem der Grund für die Schwierigkeit der Trennung der beiden Alkohole einmal erkannt war, lag es nahe, andere kristallisierte Derivate der Amylalkohole darzustellen und mit diesen nach der Methode von Pasteur die Trennung zu versuchen. Dabei zeigte sich jedoch die theoretisch höchst merkwürdige Tatsache, daß sämtliche zu diesem Zwecke von W. Marckwald[1]) in Gemeinschaft mit Alex. Mc Kenzie und E. Hesse untersuchten Derivate der Alkohole mehr oder minder weitgehend isomorphe Mischungen bilden.

Diese Tatsachen ließen darauf schließen, daß die kristallisierten Derivate des durch Synthese gewonnenen racemischen Amylalkohols (i-Methyl-2-butanol-1) mit denen seiner aktiven Komponenten wie mit denen des Isoamylalkohols gleichfalls Mischkristalle bilden würden. Und zwar war bei den betreffenden Verbindungen des i-Amylalkohols und denen seiner optischen Antipoden die Möglichkeit gegeben, daß hier der seltene Fall eintreten würde, wo die Schmelzpunkte und Löslichkeitswerte der reinen Körper sowohl als auch die ihrer Gemische stets gleich sein und mithin die betreffenden Kurven eine gerade, horizontal verlaufende Linie bilden würden. Ob und wie weit dies bei den verschiedenen Verbindungen der Fall sei, stellte mir Prof. Marckwald zuerst als Aufgabe einer näheren Untersuchung.

Zur Erläuterung der angestellten Versuche mögen einige

---

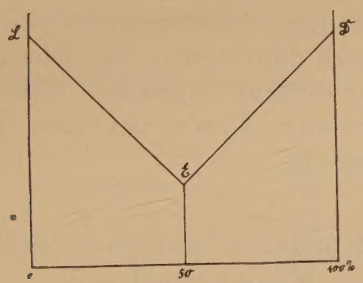
[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 34, 485 (1901); 35, 1595 (1902); 37, 1038 (1904).

Theoretische Erörterungen

vorangehen. Bakhuis Roozeboom[1]) gebührt das Verdienst, als erster auf die große Bedeutung der Schmelzpunkts- und Löslichkeitskurven besonders für die Unterscheidung zwischen racemischen Verbindungen, pseudoracemischen Mischkristallen und inaktiven Konglomeraten hingewiesen zu haben. Er hat zugleich die theoretische Ableitung für die hierbei in Betracht kommenden Verhältnisse aus der Phasenregel gegeben.

Tragen wir uns in ein Koordinatensystem die Schmelzpunkte der optischen Antipoden und ihrer Mischungen als Ordinaten, die entsprechenden Mischungsverhältnisse, in Gewichtsprozenten ausgedrückt, als Abszissen ein, so gelangen wir zu nachstehenden Kurven.

1. Es liegt ein Konglomerat von d- und l-Körper vor.

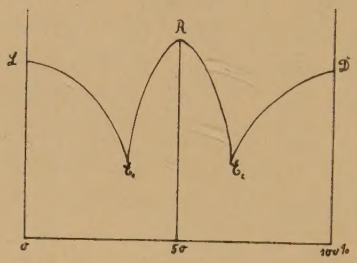


L und D sind die Schmelzpunkte der reinen Antipoden, die beide gleich sein müssen. Durch Hinzufügen von d- zum l-Körper bzw. von l- zum

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 494 (1899); 30, 385 (1899).

d-Körper werden ihre Schmelzpunkte so lange erniedrigt, bis wir im eutektischen Punkte E ein 50proz. Gemisch erhalten. Das Ergebnis ist eine Kurve, die aus zwei symmetrisch verlaufenden Ästen besteht, welche sich bei 50 Proz. schneiden.

2. d- und l-Körper gehen eine racemische Verbindung ein.

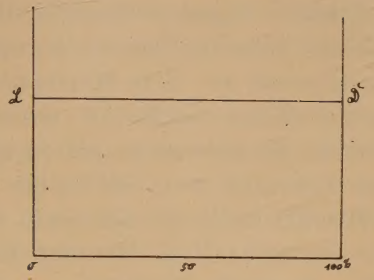


Außer den beiden Schmelzpunkten der aktiven Körper L und D erhalten wir einen dritten Schmelzpunkt R für die Racemverbindung, der höher oder niedriger als der Schmelzpunkt seiner Komponenten liegen oder mit ihm übereinstimmen kann. In jedem Falle wird durch ihn sowohl der Schmelzpunkt der l- als auch der d-Form in gleicher Weise erniedrigt. Wir erhalten eine Kurve mit zwei eutektischen Punkten E_1 und E_2.

3. Die Antipoden bilden pseudoracemische Mischkristalle.

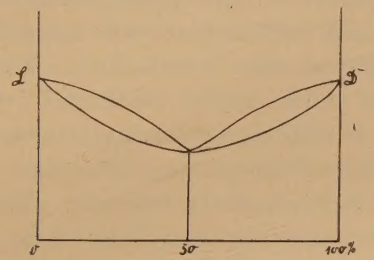
Unter der Annahme, daß die Mischung in allen Verhältnissen stattfindet, können wir folgende drei Fälle unterscheiden:

a) Jede Schmelze erstarrt bei der nämlichen Temperatur.

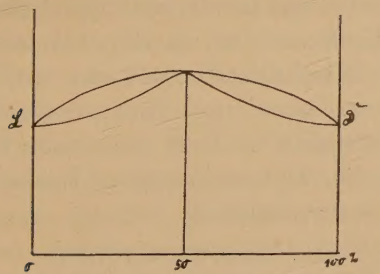


Die Schmelzpunktskurve wird durch eine Horizontale dargestellt.

b) Die Kurve bildet ein Minimum.



c) Die Kurve bildet ein Maximum.



In den beiden letzten Fällen ist die obere Kurve diejenige der Erstarrungstemperatur. Die untere

Kurve gibt die Zusammensetzung der aus der Schmelze sich zuerst abscheidenden Mischkristalle wieder; die zugehörigen Punkte liegen auf einer Horizontalen. Eine Vertikallinie zwischen beiden Kurven gibt das Schmelzpunktsintervall an. Das Maximum oder Minimum liegt in der Mitte der Kurve, wo der Prozentgehalt an beiden Komponenten gleich groß ist. In diesem Punkte berühren sich die beiden Kurven, so daß inaktive Mischkristalle wieder einen einheitlichen Schmelzpunkt besitzen. Das Resultat ist also eine kontinuierlich verlaufende Kurve.

Was den Fall a) anbelangt, so konnte Roozeboom damals noch kein Beispiel dafür anführen. Er ist überhaupt der Ansicht, daß derselbe äußerst selten und dann wohl nur bei optisch Isomeren eintreten werde. Den ersten Fall dieser Art hat Adriani[1]) beim d- und l-Kampheroxim beobachtet. Ferner fanden W. Marckwald und R. Meth[2]) bei ihren Untersuchungen der d- und l-1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäuren, daß beide aktive Säuren und alle ihre Mischungen den gleichen Schmelzpunkt besitzen. Einige weitere Beispiele für diesen seltenen Fall werde ich bei den von mir dargestellten Derivaten des i- und d-Amylalkohols bringen können. Es sei hier noch hinzugefügt, daß es bei den kontinuierlichen Schmelzpunktskurven von Mischkristallen im allgemeinen unbestimmt bleibt, ob die Mischkristalle nur aus den beiden Antipoden oder aus ihnen und einer eventuellen Racemverbindung bestehen[3]). Daß der zweite Fall möglich ist, machen die Untersuchungen Focks[4]) über die Pinonsäuren wahrscheinlich.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 33, 453 (1900).

[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 1176; 39, 2035 (1906).

[3]) Adriani loc. cit. — Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 385 (1899).

[4]) Zeitschr. f. Krist. 31, 479 (1899).

Was die Löslichkeitskurven anbetrifft, so liegen die Verhältnisse genau so wie bei den Schmelzpunktskurven. Wir können daher die hierbei angestellten Betrachtungen ohne weiteres auf jene übertragen.

Für meine Versuche galt es zunächst, eine größere Menge inaktiven Amylalkohols herzustellen. Ich wählte dazu die von Freundler und Damond[1]) angegebene Darstellungsweise des Alkohols aus Methyläthylketon. Nach der Methode von Sabatier und Senderens schickte ich einen mittels Kaliumpermanganat und Ätzkali gut gereinigten und getrockneten Wasserstoffstrom durch das auf Wasserbadtemperatur erwärmte Keton und ließ dann den mit den Dämpfen desselben beladenen Wasserstoff durch eine Röhre mit fein verteiltem, frisch reduziertem Nickel streichen, die in einem beiderseits offenen Bombenofen auf 140° erhitzt war. Zur Kondensierung der austretenden Dämpfe diente ein Kühlrohr, das mit einer ebenfalls gekühlten Saugflasche als Vorlage verbunden war. Durch Messen der Gasgeschwindigkeit und zweckmäßige Regulierung konnte ich ein Destillat erhalten, das bis 66 Proz. reinen sekundären Butylalkohol vom Siedepunkt 99° enthielt. Das vom Butylalkohol sorgfältig abfraktionierte Methyläthylketon wurde stets wieder in den Stromlauf zurückgegeben. Der sekundäre Butylalkohol wurde darauf mit Phosphortribromid im Überschuß — auf zwei Moleküle Alkohol ein Molekül Phosphortribromid — bromiert, indem das Bromid tropfenweise in den mit Eis gekühlten Alkohol gelassen wurde. Nach dem Stehenlassen des Gemisches über Nacht in der Kälte und darauf folgendem Erwärmen auf dem Wasser-

[1]) Compt. rend. 141, 830 (1905).

bade, wodurch eine Trennung des gebildeten Butylbromids von der phosphorigen Säure erzielt wird, wurde das Butylbromid durch Destillation von der Hauptmenge des überschüssigen Phosphortribromids befreit. Der Überschuß an Tribromid konnte auf diese Weise wieder regeneriert werden. Zur weiteren Reinigung des Butylbromids wurde es mit Wasser behandelt, mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Es siedete bei 91—92°; die Ausbeute betrug 90,1 Proz. der Theorie. Die Umwandlung des sekundären Butylbromids in den inaktiven Amylalkohol wurde mit Hilfe von Trioxymethylen nach der Grignardschen Reaktion vollzogen:

$$CH_3 . CH_2 . CH\begin{cases} MgBr \\ CH_3 \end{cases} + CH_2O =$$

$$CH_3 . CH_2 . CH\begin{cases} CH_2OMgBr \\ CH_3 \end{cases}$$

Da die Einwirkung des Magnesiums auf das Butylbromid bald sehr stürmisch verläuft, so wurde sie durch Hinzufügung einiger Tropfen Schwefelkohlenstoff und durch Kühlen mit Eiswasser gemäßigt. Das gebildete Butylmagnesiumbromid wurde sodann mit Paraformpulver, das vorher durch Erhitzen im Vakuum sorgfältig getrocknet war, 26 Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis und Schwefelsäure zersetzt, mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und dann der Äther abdestilliert. Während ein im kleinen angestellter Vorversuch gut gelang, erhielt ich bei der Verarbeitung des gesamten Butylbromids ungefähr zur Hälfte Formal

$$CH_2\begin{cases} OC_5H_{11} \\ OC_5H_{11} \end{cases},$$

von dem Freundler und Damond nur 7 Proz. gewannen. Dadurch wurde die Gesamtausbeute an Amylalkohol erheblich verschlechtert, die sich bei mir auf 50 Proz. der Theorie stellte. Zur Spaltung des Formals wurde es mit der anderthalbfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt, dann vorsichtig unter Umschütteln mit Wasser verdünnt und zur Vollendung der Reaktion $^3/_4$ Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Der Alkohol wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Da der Amylalkohol in Wasser selbst nur wenig löslich, dagegen mit Wasserdämpfen sehr flüchtig ist, so läßt sich durch wiederholtes Destillieren der übergegangenen Wassermenge der in ihr enthaltene Alkohol schnell und leicht quantitativ abscheiden. Nach dem Trocknen über Pottasche und darauffolgender Destillation erhielt ich im ganzen über 200 g reinen inaktiven Amylalkohol vom Siedepunkt 128—130°.

Den für die Versuche nötigen aktiven Amylalkohol bezog ich von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin. Er zeigte einen Drehungswinkel $\alpha_D = -9{,}175°$ ($l = 2$), während W. Marckwald[1]) für den reinen Alkohol $\alpha_D = -9{,}617°$ ($l = 2$) angibt. Der aktive Alkohol war also 95,4 proz. Ein von derselben Firma später bezogener Alkohol erwies sich als ein wenig schwächer drehend; er war 94,5 proz. Dies war für meine Zwecke vollkommen ausreichend, da ja der als Verunreinigung darin enthaltene Isoamylalkohol in seinen kristallisierten Derivaten mit dem aktiven Amylalkohol Mischkristalle bildet und daher durch ihn bei seiner geringen Menge die Schmelzpunkte und Löslichkeiten der verschiedenen d-Amylderivate praktisch nicht beeinflußt werden.

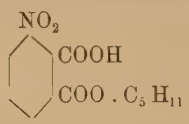
---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 34, 485 (1901).

Die zu meinen späteren Versuchen verwandten Derivate des Isoamylalkohols stellte mir teils Prof. Marckwald zur Verfügung, teils bereitete ich sie mir selbst aus reinem Isoamylalkohol. Diesen gewann ich durch Verseifen von isoamylschwefelsaurem Baryum, das Prof. Marckwald von früheren Versuchen noch in größerer Menge besaß und mir freundlichst überließ.

Bei der Auswahl der Derivate des Amylalkohols mußte natürlich zunächst die Wahl auf diejenigen fallen, welche bereits für den d- und iso-Amylalkohol hinsichtlich ihrer ev. Bildung von Mischkristallen untersucht worden waren.

1-Amyl-3-nitrophthalsäureester.



27,5 g i-Amylalkohol wurden mit 11 g Nitrophthalsäure und 3,3 g konzentrierter Schwefelsäure durch 7 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade verestert. Nach dem Entfernen der Schwefelsäure durch Ausschütteln mit Wasser wurde der überschüssige Amylalkohol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde sodann mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff versetzt und durch Einimpfen eines Kristalles der aktiven Verbindung zur Kristallisation gebracht. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol zwecks Reinigung von dem in geringer Menge dabei entstehenden isomeren 2-Amyl-3-nitrophthalsäureester und dem neutralen Ester schmolz der Körper scharf bei 116°. Die zur Darstellung dieser wie der folgenden Verbindung nötige 3-Nitrophthalsäure hatte ich mir durch Nitrieren von Phthalsäure nach einem von

Miller[1]) angegebenen Verfahren dargestellt. Den zu diesen Versuchen nötigen aktiven Ester stellte mir Prof. Marckwald bereitwilligst zur Verfügung.

In Gemeinschaft mit Alex. Mc Kenzie hatte W. Marckwald[2]) die Schmelzpunktskurven für Gemische aus d- und iso-Amylnitrophthalsäureester eingehend untersucht und das Vorhandensein einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen festgestellt, wobei freilich für den iso-Ester eine labile Form in Betracht zu ziehen ist, die auch für sich isoliert werden konnte.

Um zu sehen, ob das gleiche Derivat des inaktiven Alkohols mit dem seiner rechtsdrehenden Komponente ebenfalls Mischkristalle bilde, stellte ich verschiedene Mischungen aus dem i- und d-Ester her. Ihre Schmelzpunkte wie die der reinen Substanzen waren alle gleich. Gleich bei dem ersten dargestellten Derivat erwies sich also die Vermutung als richtig, daß bei Gemischen aus Derivaten des i- und d-Amylalkohols Mischkristalle entstehen werden, die alle bei derselben Temperatur schmelzen.

Zum weiteren Beweise für die Bildung von Mischkristallen löste ich verschieden zusammengesetzte Gemische in heißem Benzol, ließ sie wieder auskristallisieren und bestimmte durch Polarisation die Zusammensetzung der Lösung und die des Bodenkörpers.

1. Gemisch aus 25 Proz. i- und 75 Proz. d-Ester.

0,99 g i- und 3,01 g d-Ester wurden in 20 ccm heißem Benzol gelöst und wieder zur Kristallisation gebracht. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden

[1]) Ann. d. Chem. 208, 224 (1881).

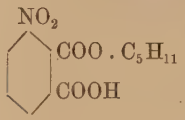
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 1602 (1902).

abgesogen; der in Lösung gebliebene Teil wurde zur Trockne eingedampft. Auskristallisiert waren 1,56 g, während der Abdampfrückstand 2,44 g betrug. Beide Gemische wurden in Aceton gelöst und polarisiert. Das auskristallisierte Gemisch zeigte einen Drehungswinkel $\alpha_D = +0{,}73^\circ$ ($l = 2$; $c = 7{,}6$) und besaß mithin eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = +4{,}8^\circ$. Für das in Lösung gebliebene Gemenge waren $\alpha_D = +1{,}19^\circ$ ($l = 2$; $c = 12{,}0$) und $[\alpha]_D = +4{,}9^\circ$. Berechnen wir nach der Mischungsregel die Drehungswinkel unter der Annahme gleicher Zusammensetzung der gelösten und der ausgeschiedenen Substanz, so erhalten wir für das erste Gemisch $\alpha_D = +0{,}75^\circ$ und für das zweite $\alpha_D = +1{,}18^\circ$. Die Zusammensetzung des Bodenkörpers war also die gleiche wie die der Lösung.

2. Gemisch aus 76 Proz. i- und 75 Proz. d-Ester.

2,82 g i- und 0,88 g d-Ester wurden in gleicher Weise in Benzol gelöst. Davon kristallisierten 2,32 g aus; 1,35 g wurden durch Eindampfen der Lösung erhalten. Durch Polarisation in Acetonlösung wurde für den auskristallisierten Teil gefunden: $\alpha_D = +0{,}33^\circ$ ($l = 2$; $c = 11{,}3$) und $[\alpha]_D = +1{,}5^\circ$; für den in Lösung gebliebenen $\alpha_D = +0{,}21^\circ$ ($l = 2$; $c = 6{,}7$) und $[\alpha]_D = +1{,}5^\circ$. Berechnet war für die auskristallisierte Substanzmenge $\alpha_D = +0{,}35^\circ$, für die gelöste $\alpha_D = +0{,}21^\circ$. Auch in diesem Falle hatten also Lösung und Bodenkörper gleiche Zusammensetzung. Diese Übereinstimmung zeigt uns, daß die Löslichkeit für alle Gemische gleich sein muß, denn sonst müßte der Bodenkörper reicher an der schwerer löslichen Substanz gewesen sein. Die Löslichkeitskurve bildet also ebenfalls eine horizontale Gerade.

2-Amyl-3-nitrophthalsäureester.



1,5 g i-Amylalkohol wurden mit 3,1 g Nitrophthalsäureanhydrid 25 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das Anhydrid hatte ich mir aus 3-Nitrophthalsäure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in der von Alex. Mc Kenzie[1]) angegebenen Weise dargestellt. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Gemisch noch vorsichtig mit freier Flamme bis zur klaren Lösung erhitzt und dann der gebildete Ester aus Benzol umkristallisiert, worin er selbst in der Hitze verhältnismäßig schwer löslich ist. Er schmolz bei 157°. Auf demselben Wege wurde aus 1 g aktivem Alkohol und 2,1 g Nitrophthalsäureanhydrid das aktive Derivat bereitet. Auch diese den ersten isomeren Phthalestersäuren zeigten für sich wie in den verschiedenen Mischungen stets den gleichen Schmelzpunkt. Die Schmelzpunktskurve ist demnach ebenfalls eine Horizontale. — Bei dem sehr geringen Drehungsvermögen des aktiven Esters im Vergleich zu dem vorher behandelten isomeren Ester ließen sich Löslichkeitsversuche in diesem Falle in der oben geschilderten Weise nicht ausführen.

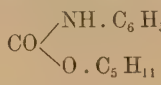
Was die Gemische derselben Derivate vom d- und iso-Amylalkohol anbelangt, so hatte für dieselben W. Marckwald[2]) gleichfalls vollkommenen Isomorphismus festgestellt.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 79, 1135 (1901).

[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 1602 (1902).

Phenylcarbaminsäureamylester.



4,1 g i-Amylalkohol wurden tropfenweise zu 5 g Phenylisocyanat gegeben. Das Gemisch erwärmte sich dabei stark. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde sodann das Ganze in Ligroin gelöst. Von etwas ausgeschiedenem Diphenylharnstoff, der durch einen geringen Feuchtigkeitsgehalt des Alkohols entstanden war, wurde abfiltriert und das Ligroin auf dem Wasserbade verdampft. Der kristallisierte Rückstand wurde an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 7,4 g i-Phenylcarbaminsäureester. In gleicher Weise ergaben 4,2 g d-Amylalkohol und 5,2 g Phenylisocyanat 8,0 g d-Ester.

Die Schmelzpunkte der beiden Ester und ihrer Gemische erwiesen sich auch hier als gleich, wie aus folgender Versuchstabelle hervorgeht:

Prozentgehalt an Phenylcarbaminsäure-i-amylester	Schmelzpunkt
0	31°
20	31
50	31
80	31
100	31

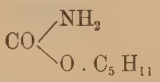
Die Schmelzpunktskurve der Ester aus d- und iso-Amylalkohol, die von W. Marckwald und E. Hesse[1]) untersucht worden ist, zeigt ebenfalls vollkommene Mischbarkeit beider Substanzen. Ob dies für Gemische aus i- und iso-Amylester in gleicher Weise der Fall ist, stellte ich durch Stichproben fest.

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 1038 (1904).

0,159 g i- und 0,047 g iso-Phenylcarbaminsäureamylester wurden auf einem Uhrglase zusammengeschmolzen und wieder zur Kristallisation gebracht. Das Gemisch zeigte den Schmelzpunkt 30°, während er sich für eine gleich zusammengesetzte Mischung aus d- und iso-Ester aus der Schmelzpunktskurve zu 30,1° berechnet.

Ein Gemisch aus 0,040 g i- und 0,109 g iso-Derivat schmolz bei 44°; der berechnete Schmelzpunkt beträgt 44,0°. Die Schmelzpunktskurven zeigen also vollkommene Übereinstimmung.

Carbaminsäureamylester.



In 10 g i-Amylalkohol wurden 12,7 g Phosgen unter Eiskühlung eingeleitet. Das entstandene chlorkohlensaure Amyl wurde über Nacht stehen gelassen, dann noch ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und darauf abdestilliert. Erhalten wurden 15,7 g Chlorkohlensäureester. Ohne weitere Reinigung wurde der Ester in 78 g Benzol gelöst und dann in die Lösung unter Eiskühlung trockenes Ammoniak eingeleitet. Nach dem Absaugen von dem ausgeschiedenen Chlorammonium wurde das Benzol zum größten Teil abdestilliert und das zurückbleibende Produkt an der Luft getrocknet. Die Rohausbeute betrug 12,7 g. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther schmolz der Körper scharf bei 51°. In gleicher Weise erhielt ich aus 4,8 g d-Amylalkohol 5,8 g Urethan. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther lag der Schmelzpunkt bei 62°.

Bei den Urethanen ist das den Molekülen gemeinsame Radikal sehr klein, so daß bei diesen am ehesten ein Unterschied in den Eigenschaften der isomeren Derivate zu erwarten war. Dies ist auch für die aus d- und iso-Amylalkohol gewonnenen Carbaminsäureester von W. Marckwald und E. Hesse[1]) tatsächlich gefunden worden. Diese beiden Ester bilden nämlich nur in sehr beschränktem Maße feste Lösungen. Das Isoamylurethan vermag von dem aktiven höchstens 2 Proz. aufzunehmen, während umgekehrt das aktive bis zu 10 Proz. Mischkristalle mit dem Isoester bildet.

Das Überwiegen des Amylrestes im Molekül macht sich ebenso beim d- und i-Urethan bemerkbar. Zwar vermögen sie in jedem Verhältnisse Mischkristalle zu bilden, aber ihre Schmelzpunkte liegen nicht mehr auf einer Horizontalen. Eine eingehendere Untersuchung der Schmelzpunktskurve schien in diesem Falle genügendes Interesse zu bieten.

Die Bestimmungen wurden in der Weise vorgenommen, daß die Substanz im Beckmannschen Apparat erst geschmolzen und dann langsam unter ständigem Rühren und Anregen der Kristallisation durch Einimpfen wieder zur Erstarrung gebracht wurde. Dabei trat eine beträchtliche Unterkühlung ein. Das Thermometer sank auch noch, als die Kristallisation bereits begonnen hatte, um erst dann plötzlich in die Höhe zu steigen. Der höchste Punkt wurde als Schmelzpunkt abgelesen. Das Thermometer war in halbe Grade geteilt. Die Temperatur der Umgebung lag stets ungefähr 10 Grade niedriger als der Schmelzpunkt.

Die für die Gemische von i- und d-Ester beobachteten Schmelzpunkte sind in nachstehender Tabelle

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 1038 (1904).

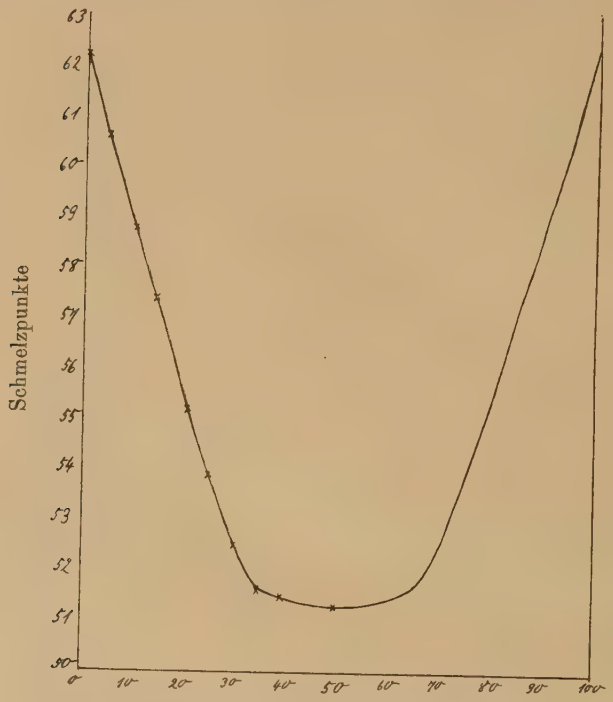
verzeichnet. Zugleich ist der jeweilige Gehalt an l-Urethan angegeben, wie er sich durch einfache Umrechnung ergibt.

Prozentgehalt an i-Carbaminsäureamylester	Schmelzpunkt	Prozentgehalt an l-Carbaminsäureamylester
0	62,2°	0
9,0	60,6	4,5
20,0	58,8	10,0
28,6	57,4	14,3
41,2	55,2	20,6
50,0	53,9	25,0
60,2	52,5	30,1
68,6	51,6	34,3
79,4	51,5	39,7
99,0	51,4	49,5
100,0	51,3	50,0

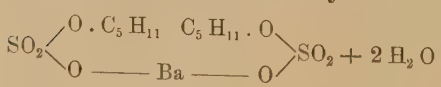
Die Resultate sind in umstehendem Diagramm dargestellt, in welchem der Gehalt des Gemisches an l-Urethan auf der Ordinate, die zugehörige Schmelztemperatur auf der Abszisse abgetragen wurde. Aus der Schmelzpunktskurve ergibt sich, daß die beiden optischen Antipoden in jedem Verhältnis Mischkristalle bilden, daß aber in diesem Falle die Kurve ein ausgeprägtes Minimum besitzt. Wie stets bei isomorphen Mischungen, so war auch hier ein zwar geringes, aber doch deutlich wahrnehmbares Schmelzpunktsintervall zu beobachten.

Zum Vergleich des i- und iso-Esters wurde der Schmelzpunkt für ein Gemisch bestimmt, das 4,3 Proz. Isourethan enthielt. Gleichzeitig wurde der Schmelzpunkt des reinen i-Urethans beobachtet. Der Versuch ergab, daß das Gemisch einige Zehntelgrade niedriger schmolz. Es fand also eine Schmelzpunkts-

depression statt durch die Beigabe des iso-Derivates. Der Verlauf der Schmelzpunktskurve muß demnach ein anderer sein als der für die aktiven Komponenten. Höchstwahrscheinlich wird sie ähnlich verlaufen wie für die iso- und d-Gemische, die, wie gezeigt, nur in geringem Maße Mischkristalle bilden.



Amylschwefelsaures Baryum.



In 20 g i-Amylalkohol wurden unter Kühlung allmählich 27 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen.

Nachdem das Gemisch einen Tag lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen worden war, wurde es in Wasser gegossen und mit aufgeschlämmtem Baryumkarbonat neutralisiert. Das ausgefällte Baryumsulfat wurde sodann abfiltriert und das Filtrat vorsichtig unter Zusatz von etwas Baryumkarbonat eingedampft, um bei einer eventuell entstehenden Zersetzung die Schwefelsäure sofort zu binden und dadurch unschädlich zu machen. Als das Filtrat genügend eingeengt war, wurde es nochmals heiß filtriert. Durch schnelles Abkühlen wurde eine möglichst rasche Abscheidung der Kristalle bewirkt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesogen und an der Luft zwischen Filtrierpapier getrocknet. Gewonnen wurden 17 g. Durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge unter denselben Vorsichtsmaßregeln konnten nochmals 8,9 g erhalten werden. In gleicher Weise gewann ich aus 10,2 g aktivem Alkohol 14,2 g Baryumamylsulfat.

Zunächst stellte ich den Kristallwassergehalt des inaktiven Salzes fest. Ich versuchte dies zuerst auf direktem Wege durch Erhitzen im Luftbade. Bei 95° trat jedoch bereits starke Zersetzung des Salzes ein. Indessen konnte ich nach längerem Erhitzen auf 60° einen konstanten Wert erhalten: 1,2404 g i-Baryumamylsulfat verloren bei dieser Temperatur 0,0447 g Wasser. Dieser Wert ließ sich nur unter der Annahme erklären, daß das inaktive Salz ebenso wie das von W. Marckwald[1]) untersuchte aktive mit zwei Molekülen Wasser kristallisiert und davon ein Molekül bei der gegebenen Temperatur verloren hatte. Denn der unter dieser Annahme berechnete Wasserverlust beträgt 0,0440 g oder in Gewichtsprozenten ausgedrückt:

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 1595 (1902).

Gef. 3,60 Proz. Ber. 3,55 Proz.

Gewichtsverlust für ein Molekül Wasser.

Als ich die Temperatur auf 85° steigerte, erhielt ich einen neuen Gewichtsverlust von 0,0896 g. Bei weiterem Erhitzen bei 85° nahm er auf 0,0942 g zu. Obschon das Salz unverändert aussah, wies doch ein ganz schwacher Geruch nach Amylalkohol auf eine beginnende Zersetzung hin. Berechnen wir den Gewichtsverlust für zwei Moleküle Wasser, so hätte das Salz um 0,0880 g abnehmen müssen, eine Zahl, die mit den beobachteten unter Berücksichtigung der beim zweiten Wägen bereits eingetretenen Zersetzung übereinstimmt.

Gef.: 7,01 Proz.; (7,59 Proz.).
Ber.: 7,10 Proz.

Gewichtsverlust für zwei Moleküle Wasser.

Zum weiteren Beweise, daß das Salz wirklich mit zwei Molekülen Wasser kristallisiert, wurde der Baryumgehalt desselben durch Fällen mit Schwefelsäure bestimmt.

0,4589 g i-Baryumamylsulfat ergaben 0,2115 g Baryumsulfat.

Ber. für $Ba(SO_4 . C_5 H_{11})_2 + 2 H_2O$: Ba = 27,07 Proz.
Gef.: Ba = 27,13 -

Wie sich aus den obigen Angaben ergibt, verliert das Salz ein Molekül Wasser leichter als das zweite. Das erste Molekül wird dem inaktiven Salz sogar schon beim Stehen im Chlorcalciumexsikkator entzogen. So verloren 1,2744 g nach 48 Stunden 0,0451 g, während sich die Gewichtsdifferenz bei Verlust eines Moleküles Wasser zu 0,0452 g berechnet. Nach weiterem Stehenlassen wurde eine Gewichtsabnahme nicht mehr wahrgenommen.

Infolge dieser Beobachtung untersuchte ich, ob das isoamylschwefelsaure Baryum ebenfalls ein Molekül Wasser lockerer gebunden enthalte als das andere. Die Bestimmung des Kristallwassergehaltes war früher von W. Marckwald[1]) bei 95° ausgeführt worden, ohne daß eine Zersetzung eingetreten war. Auch von diesem Salz verloren 1,1476 g nach zweitägigem Stehen über Chlorcalcium 0,0407 g, d. h. genau die für den Verlust eines Moleküles Wasser berechnete Menge. Eine weitere Gewichtsabnahme fand nicht statt.

Da Schmelzpunktsbestimmungen wegen der leichten Zersetzung der Baryumamylsulfate nicht angängig sind, untersuchte ich die Löslichkeiten des inaktiven Salzes und seiner Gemische mit d- und iso-Körper. Zu diesem Zwecke löste ich 5 g inaktives Salz in 15 ccm warmem Wasser auf, die sich in einer für die Löslichkeitsbestimmungen geeigneten Flasche befanden. Durch Abkühlen wurde ein Teil zum Auskristallisieren gebracht und darauf die Flasche zwei Stunden im Thermostaten geschüttelt. Da für das d- und iso-Salz die Löslichkeitskurve von W. Marckwald und B. von Lenski[2]) sehr genau studiert worden ist, wählte ich zum direkten Vergleich dieselbe Temperatur von 20,5°, bei der die beiden Autoren die Versuche angestellt hatten. Nach dem Schütteln wurden mit Hilfe eines Kautschukgebläses 4,1521 g Lösung in ein Wägeglas hinübergedrückt. Das in dieser Menge enthaltene Baryum wurde mit Schwefelsäure gefällt und aus dem gefundenen Baryumsulfat die entsprechende Menge des gelöst gewesenen Salzes berechnet. Die angegebene Menge ergab 0,4304 g $BaSO_4$, die 0,9359 g $Ba(SO_4 . C_5H_{11})_2 + 2H_2O$ äqui-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 1595 (1902).
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 1038 (1904).

valent sind. Diese waren in 4,1521 — 0,9359 = 3,2162 g Wasser enthalten. Also lösen 100 Teile Wasser 29,1 g $Ba(SO_4 . C_5 H_{11})_2 + 2 H_2O$, mithin L = 29,1. Die genannten Autoren hatten für das d-Salz die Löslichkeit zu L = 28,2 gefunden. Dieser Unterschied in den Löslichkeiten muß wohl aus einer Differenz der bei der Temperaturmessung angewandten Thermometer erklärt werden.

Ob die Löslichkeiten auch für Gemische aus d- und i-Salz die gleichen sind wie die der reinen Substanzen und somit vollkommener Isomorphismus vorliegt, wurde durch die folgenden Versuche geprüft.

5,718 g i- und 5,718 g d-Baryumamylsulfat wurden in 20 ccm Wasser gelöst und in derselben Weise zwei Stunden lang bei 20,5° geschüttelt. In 3,7619 g Lösung wurden 0,3889 g $BaSO_4$ gleich 0,8457 g $Ba(SO_4 . C_5 H_{11})_2 + 2 H_2O$ gefunden. Die Löslichkeit des 50 proz. Gemisches beträgt demnach L = 29,0; sie ist also dieselbe wie die des reinen inaktiven Salzes. Da ich nicht von ganz reinem aktiven Alkohol ausgegangen war, mußte sie sogar eine Kleinigkeit geringer sein. Um durch Polarisation die Zusammensetzung von Lösung und Bodenkörper zu untersuchen, wurde letzterer abgesaugt. 4,500 g desselben wurden darauf in 20 ccm Wasser gelöst und polarisiert. Es ergab sich ein Drehungswinkel $\alpha_D = +0{,}60°$ (l = 2; c = 22,5), woraus sich die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +1{,}34°$ berechnet. Die vom Bodenkörper abgesaugte gesättigte Lösung wurde mit einigen Kubikzentimetern Wasser versetzt, damit nichts auskristallisierte, und dann gleichfalls polarisiert. Zur Bestimmung der Konzentration wurden 5 ccm der Lösung herauspipettiert und der Gehalt an Baryumamylsulfat durch Fällen des Baryums mittels Schwefelsäure festgestellt. Das Drehungsvermögen betrug $\alpha_D = +0{,}55°$ (l = 2;

c = 21,1), und $[\alpha]_D = +1{,}30°$. Lösung und Bodenkörper hatten also gleiche Zusammensetzung. Daß dies nicht nur bei einem 50 proz. Gemisch der Fall ist, erwies sich durch folgenden Versuch. In ca. 20 ccm der gesättigten Lösung der 50 proz. Mischung wurden 4 g inaktives Salz aufgelöst. Nach dem Auskristallisieren wurden, wie oben angegeben, Bodenkörper und Lösung polarisiert. Es ergab sich für die Lösung $\alpha_D = +0{,}33°$ (l = 2; c = 22,3) und $[\alpha]_D = +0{,}74°$; für den Bodenkörper $\alpha_D = +0{,}27°$ (l = 2; c = 19,3) und $[\alpha]_D = +0{,}71°$. Auch hier haben demnach Lösung und Bodenkörper gleiche Zusammensetzung. Die Löslichkeit des d- und i-Baryumamylsulfats ist also für alle Gemische gleich groß und die Löslichkeitskurve demnach eine Horizontale.

Des weiteren untersuchte ich ein Gemisch von i- und iso-Salz, um deren Löslichkeitskurve mit der des d- und iso-Salzes zu vergleichen. 2,0 g iso- und 2,0 g i-Baryumamylsulfat wurden in 20 ccm Wasser gelöst. Von diesem Gemisch wurde in der geschilderten Weise die Löslichkeit bestimmt. Falls die Löslichkeitskurve mit der für die Gemische aus d- und iso-Salz übereinstimmte, mußte die Löslichkeit zwischen 18 und 19 liegen. Tatsächlich wurde bei 20,5° die Löslichkeit L = 18,6 gefunden. Der Fehler, der dadurch entsteht, daß beim Auskristallisieren des Bodenkörpers der Prozentgehalt der Lösung und dadurch die Löslichkeit des gelösten Salzes sich ändert, wie stets bei isomorphen Mischungen, wurde auf ein Minimum reduziert, indem ich nur ganz wenig Bodenkörper sich bilden ließ. Denn eine direkte Bestimmung der Zusammensetzung von Lösung und Bodenkörper läßt sich infolge des Fehlens optischer Aktivität nicht ausführen. Bei beiden Salzpaaren liegt also, wie der Versuch lehrt, gleicher Isomorphismus vor.

Bei den Carbaminsäureestern des d- und i-Amylalkohols hatte sich gezeigt, daß deren Schmelzpunkte nicht gleich sind. Die Ursache dafür schien an dem Überwiegen des Amylrestes im Molekül zu liegen. Ob diese Hypothese, die W. Marckwald[1]) bereits bei den Untersuchungen des iso- und d-Amylurethans ausgesprochen hatte, richtig war, mußte sich an anderen Derivaten zeigen, wo ebenfalls das gemeinsame Radikal verhältnismäßig klein ist. Eine Bestätigung schien diese Ansicht in dem Verhalten der Silbersalze der aktiven Valeriansäure zu finden, die doch auch als Derivate des Amylalkohols aufgefaßt werden können. Das synthetisch dargestellte dl-Salz der Methyläthylessigsäure unterscheidet sich nämlich, wie W. Marckwald[2]) gezeigt hat, in seiner Löslichkeit von den Silbersalzen seiner aktiven Komponenten. Ferner findet hier auch keine Bildung von Mischkristallen statt, so daß die verschiedene Löslichkeit von W. Marckwald sogar als Mittel zur Reindarstellung der synthetisch gewonnenen d-Valeriansäure benutzt werden konnte. Zur näheren Untersuchung dieser Frage fiel meine Wahl auf die vom Amylalkohol sich ableitenden Capronsäureamide.

Capronsäureamid.

$C_5 H_{11} . CO NH_2$

Zur Darstellung dieser Verbindung stellte ich mir zunächst größere Mengen Amyljodid her, verwandelte es in Capronsäurenitril und dieses weiter durch partielle Verseifung in das gewünschte Amid. Für die Bereitung des Jodids wählte ich ein von Norris[3]) an-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 1038 (1904).
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 32, 1089 (1899).
[3]) Chem. Zentralbl. 4, 368 (1908).

gegebenes, sehr bequemes Verfahren. Der Amylalkohol wurde zunächst mit rauchender Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewichte 1,7 — 3 Moleküle Säure auf 1 Molekül Alkohol — ungefähr eine Stunde zum Sieden erhitzt und dann das Gemisch einer langsamen Destillation unterworfen. Dabei geht zugleich mit dem Amyljodid wässerige Jodwasserstoffsäure über, deren spezifisches Gewicht indessen kleiner als das des gebildeten Jodids ist und die daher auf demselben schwimmt. Nachdem alles Amyljodid übergegangen ist, destilliert man noch weiter, bis die Jodwasserstoffsäure im Kolben den konstanten Siedepunkt 127° zeigt, was einer Säure vom spezifischen Gewicht 1,7 entspricht. Den Säureüberschuß gewinnt man auf diese Weise jedesmal sehr einfach wieder. Die Destillation mit Jodwasserstoffsäure wiederholte ich noch einmal mit dem übergegangenen Jodid, wodurch die Ausbeute an Amyljodid noch besser wurde. Sie betrug bis 83 Proz. der Theorie. Das gewonnene Amyljodid wurde zur Reinigung nacheinander mit konzentrierter Salzsäure, Sodalösung und Natriumbisulfitlösung geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und schließlich über etwas Quecksilber destilliert. Vom aktiven, racemischen und iso-Amylalkohol hatte ich mir auf diese Weise die betreffenden Jodide dargestellt. Der Drehungswinkel des aus 94,5 proz. Amylalkohol gewonnenen aktiven Amyljodids betrug $\alpha_D = +4{,}12^0$ ($l = 0{,}5$) und stimmt mit dem aus den Angaben von W. Marckwald berechneten überein.

Aus den Jodiden gewann ich die Nitrile, indem ich sie ungefähr 15 Stunden lang am Rückflußkühler mit einer alkoholischen Cyankaliumlösung kochte. Für die Lösung wandte ich nur einen geringen Überschuß der berechneten Menge Cyankalium an, löste ihn in wenig Wasser und gab dazu das Jodid, welches

in ungefähr der vierfachen Gewichtsmenge Alkohol gelöst war. Ein wenig Cyankalium schied sich dabei meist wieder aus. Nach beendeter Einwirkung wurde die Hauptmenge des zugesetzten Alkohols sorgfältig abfraktioniert. Mit den Alkoholdämpfen geht zugleich noch etwa unzersetztes Jodid über und außerdem Isonitril, das leichter flüchtig ist und stets als Nebenprodukt in geringer Menge entsteht. Das Nitril wurde sodann mit Wasser vollkommen ausgefällt, durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure von etwa noch vorhandenem Isonitril befreit, mittels Sodalösung von der Salzsäure gereinigt und schließlich über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute belief sich bis auf 80 Proz. der Theorie. Das Nitril ging beim darauffolgenden Destillieren fast von Anfang bis zu Ende bei konstanter Temperatur über. Das aktive und racemische Capronitril, die bisher noch nicht dargestellt worden waren, sieden bei 152°, während der Siedepunkt des Isocapronitrils 155° beträgt, also nur 3° höher liegt. Gleichzeitig bestimmte ich das spezifische Gewicht und das Drehungsvermögen des aktiven Nitrils. Das erstere beträgt $d_4^{19,5} = 0{,}8077$; der Polarisationswinkel $\alpha_D = +3{,}08°$ ($l = 0{,}5$). Mithin ist die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +7{,}62°$. Da mein ursprünglicher aktiver Amylalkohol nur 94,5 proz. war, so würde sich für das Drehungsvermögen des reinen d-Capronitrils der Wert $[\alpha]_D = +8{,}06°$ berechnen.

Zur Umwandlung der Nitrile in Capronsäureamide löste ich sie in ungefähr dem zehnfachen Gewichte an rauchender Salzsäure und ließ die Lösung zwei Tage stehen. Darauf wurde sie unter Kühlung in Wasser gegossen und mit kristallisierter Soda neutralisiert. Hierbei scheidet sich das schwer lösliche Säureamid fast vollständig aus. Es wurde abgesogen und zur

weiteren Reinigung aus Wasser umkristallisiert. Das Filtrat wurde zur Trockne gedampft und mit Alkohol ausgezogen, um die in Lösung gebliebenen Reste an Amid auch noch zu gewinnen. Die Ausbeute betrug bei dem Isocapronsäureamid 75 Proz. der Theorie; bei dem aktiven und racemischen Säureamid war sie jedoch bedeutend geringer. Wahrscheinlich werden die Nitrile der letzteren durch die Salzsäure schneller weiter bis zur Säure verseift, als dies beim Isocapronsäureamid der Fall ist. Von dem aktiven Capronsäureamid stellte ich zugleich das Drehungsvermögen fest, das noch nicht untersucht worden war. Es betrug $\alpha_D = +1{,}33^0$ ($l = 2$; $c = 10{,}0$) und $[\alpha]_D = +6{,}63^0$. Da der aktive Alkohol 94,5 proz. war, so berechnet sich daraus das Drehungsvermögen für reines d-Capronsäureamid zu $[\alpha]_D = +7{,}02^0$.

Die Annahme, daß die Schmelzpunkte des d- und i-Amids infolge des Überwiegens des Amylrestes verschieden sein werden, erwies sich als unrichtig. Beide Capronsäureamide schmolzen gleichzeitig bei 124°; denselben Schmelzpunkt zeigten auch ihre Gemische. In Hinsicht auf das Verhalten der bereits erwähnten Silbersalze der betreffenden Valeriansäuren, die nicht einmal Mischkristalle miteinander bilden, ist dieses Resultat überraschend. Damit fällt zugleich die Hypothese, daß die Bildung der Mischkristalle von der Größe des beiden Teilen gemeinsamen Bestandteiles abhänge.

Um so interessanter schien es nun, die Schmelzpunktskurve des d- und iso-Capronsäureamids zu untersuchen. Letzteres schmolz im Röhrchen bei 116°. Wie aus folgender Tabelle hervorgeht, bilden diese in allen Verhältnissen Mischkristalle und sprechen somit ebenfalls gegen die Hypothese, nach der sie wie bei den Urethanen höchstens beschränkte gegen-

seitige Mischbarkeit zeigen sollten. Da das racemische Amid sich genau so wie das aktive verhält, so führte ich die Versuche mit diesem aus, weil ich das aktive Säureamid zur Darstellung der Capronsäure verwenden wollte. Die Untersuchung wurde im Beckmannschen Apparat mit einem in halbe Grade geteilten Thermometer ausgeführt. Dieses befand sich in der Substanz, die vorher vollkommen geschmolzen war. Als Schmelzpunkt wurde der höchste Stand des Thermometers angesehen. Die Amide zeigten sich sehr sublimationsfähig, was sehr lästig war, da beim Schmelzen sich das Thermometer zunächst ganz mit Kristallen bedeckte, so daß die Skala unsichtbar wurde. Im übrigen wurden die Bestimmungen genau so wie bei den Urethanen ausgeführt.

Prozentgehalt an Isocapronsäureamid	Schmelzpunkt
0	126,0°
4,8	125,5
16,7	124,3
31,0	123,0
44,4	122,0
69,0	120,4
75,5	120,0
85,1	119,5
95,2	119,05
100	118,9

Trägt man die für die Schmelzpunkte gefundenen Werte als Ordinaten in ein Koordinatensystem ein, dessen Abszissen die prozentuale Zusammensetzung angeben, so erhält man beifolgende Schmelzpunktskurve.

Wie ersichtlich, stellt die Figur eine Parabel dar. Zu ihrer Berechnung diente die Formel

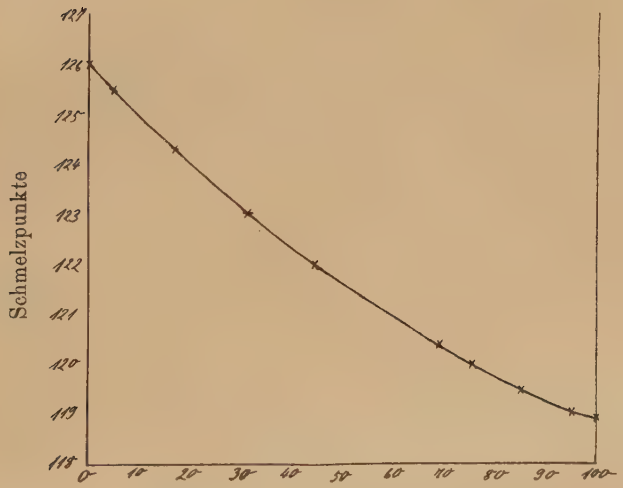
$$y = a + bx + cx^2.$$

Die Konstanten a, b und c lassen sich aus je drei Werten von y und x berechnen. Die Werte für $x = 0$ und $x = 100$ wurden in jeder Rechnung beibehalten und aus ihnen a und b bestimmt.

1. $y = 126{,}0; \quad x = 0$
2. $y = 118{,}9; \quad x = 100$

$$y = a + bx + cx^2$$

1. $126 = a + b \,.\, 0 + c \,.\, 0^2$
$a = 126$
2. $118{,}9 = 126 + b \,.\, 100 + c \,.\, 100^2$
$b = -0{,}071 - 100\,c$



Prozentgehalt an Isocapronsäureamid.

Aus allen anderen Werten wurde darauf c berechnet und dafür als Mittel $c = 0{,}000359$ gefunden. Die Parabelgleichung lautet mithin:

$$y = 126 - 0{,}1069\,x + 0{,}000359\,x^2.$$

Nehmen wir in dieser Gleichung den Prozentgehalt x als gegeben an und berechnen daraus die betreffenden

Schmelzpunkte, so erhalten wir mit den wirklich gefundenen Werten für y eine vorzügliche Übereinstimmung, wie folgende Übersicht zeigt.

Prozentgehalt an Isocapronsäureamid	Schmelzpunkt berechnet	Schmelzpunkt gefunden
x	y	y
0	126,0°	126,0°
4,8	125,5	125,5
16,7	124,3	124,3
31,0	123,0	123,0
44,4	122,0	122,0
69,0	120,3	120,4
75,5	120,0	120,0
85,1	119,5	119,5
95,2	119,1	119,05
100	118,9	118,9

Ein geringes Schmelzpunktsintervall wurde auch hier beobachtet. Den Schmelzpunkt meines aktiven Capronsäureamids stellte ich in gleicher Weise mit eingetauchtem Thermometer fest und fand ihn, da das Amid ja nur 94,5prozentig ist, zu 125,5°, während er sich zu 125,4° berechnet.

Es schien von Interesse zu sein, aus dem d-Capronitril bzw. d-Capronsäureamid die aktive Capronsäure (d-Methyl-3-pentansäure) synthetisch darzustellen, ihr Drehungsvermögen zu untersuchen und sie mit der durch Oxydation von aktivem Hexylalkohol gewonnenen Säure zu vergleichen. Dieser Alkohol findet sich in der Natur im Römisch-Kamillenöl.

6,8 g d-Capronitril und 1,7 g d-Capronsäureamid wurden mit 44 g mäßig verdünnter Schwefelsäure — auf 3 Volumen Schwefelsäure 2 Volumen Wasser — im Ölbad bei 110° etwa 10 Stunden erhitzt. Die Säure scheidet sich dabei an der Oberfläche ab. Sie wurde

von der Schwefelsäure abgehoben, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute betrug 7,9 g an aktiver Capronsäure. Sie siedete bei 194—195°. Nach der Destillation zeigte die Säure den Drehungswinkel $\alpha_D = +3{,}89^0$ ($l = 0{,}5$). Danach beträgt die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +8{,}37^0$. Für 100prozentige aktive Säure würde sich daraus $[\alpha]_D = +8{,}86^0$ [1]) berechnen, während die aus Hexylalkohol von Romburgh[2]) bereitete Capronsäure um $[\alpha]_D = +8{,}92^0$ die Polarisationsebene dreht. Das aus der synthetisch dargestellten Säure berechnete Drehungsvermögen stimmt daher sehr gut mit dem überein, welches die aus dem Naturprodukt hergestellte Capronsäure aufweist. Dies ist zugleich ein Beweis, daß bei dem ganzen Darstellungsprozeß keine Racemisierung stattgefunden hat, was für die Angaben des Drehungsvermögens beim Nitril und Säureamid von Wichtigkeit ist.

Wie in der Einleitung erwähnt, ist der durchgängige Isomorphismus zwischen den bisher untersuchten Derivaten des aktiven und iso-Amylalkohols der Grund dafür, daß eine Trennung derselben nur durch das umständliche und zeitraubende Verfahren der fraktionierten Kristallisation zu erreichen ist. Noch nicht untersucht waren indessen Derivate des Amylamins beider Alkohole auf ihre Fähigkeit zur Bildung fester Lösungen. Deshalb stellte ich mir dasselbe dar, um vielleicht über die Amine eine be-

---

[1]) In einer soeben erschienenen Abhandlung von Neuberg und Rewald, Biochem. Zeitschr. IX, 403 (1908), teilen die Verfasser mit, daß sie durch Spaltung die aktiven Capronsäuren dargestellt haben. Der gefundene Drehungswinkel stimmt mit dem von mir beobachteten überein.

[2]) Rec. Trav. chim. 5, 222.

quemere Trennung der Alkohole zu ermöglichen. Da das salzsaure d-Amylamin optisch inaktiv ist, untersuchte ich ein Gemenge von d- und iso-Amylaminsulfat. Das Resultat fiel jedoch negativ aus. Von 79,5proz. aktiven Amylalkohol ausgehend, gewann ich nach der Methode von Gabriel mittels Phthalimidkalium in einer von Neumann[1]) angegebenen Darstellungsweise das betreffende Amylamin und daraus das Sulfat. Letzteres wurde in wässerigem Alkohol gelöst und teilweise wieder zur Kristallisation gebracht. Bodenkörper und Lösung zeigten jedoch keine Differenz im Drehungsvermögen. Die Amylaminsulfate von d- und iso-Amylalkohol müssen deshalb gleichfalls Mischkristalle bilden.

Bei diesem Versuche erhielt ich nun als Zwischenprodukt ein d-Amylbromid, das höher drehte, als berechnet war. Ich wiederholte diesen Versuch mit meinem 95,4proz. Amylalkohol. Die Bromierung desselben geschah in genau derselben Weise mit Phosphortribromid, wie ich es bei der Darstellung des sekundären Butylbromids geschildert habe. Etwaiger unbromierter Alkohol wurde durch Ausschütteln mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt. Nach dem Waschen und Trocknen über Chlorcalcium erhielt ich ein d-Amylbromid, das bei 120—121° überdestillierte. Das Resultat war überraschend, da mein Bromid sogar beträchtlich höher drehte als das von W. Marckwald und E. Hesse[2]) beschriebene reine d-Amylbromid. Das Drehungsvermögen betrug nämlich $\alpha_D = +9{,}90^0$ (l=2), während für das reine Bromid $\alpha_D = +2{,}25^0$ (l=0,5) angegeben ist oder für l=2 umgerechnet: $\alpha_D = +9{,}0^0$. Nach der Mischungsregel berechnet, hätte

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23, 998 (1890).
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 1038 (1904).

das aus 95,4 proz. Alkohol gewonnene Bromid nur um $\alpha_D = +8{,}59^0$ (l = 2) drehen sollen. Umgekehrt berechnet sich aus dem von mir dargestellten Amylbromid das Drehungsvermögen des reinen Bromids zu $\alpha_D = +10{,}38^0$ (l = 2) und die spezifische Drehung zu $[\alpha]_D = +4{,}25^0$ anstatt $[\alpha]_D = +3{,}68^0$. Die genannten Autoren hatten ihr d-Amylbromid aus Amylalkohol durch Sättigen mit Bromwasserstoff und dreistündiges Erhitzen im Einschlußrohr bei Wasserbadtemperatur gewonnen. Bei dieser Methode des Bromierens mußte entweder teilweise Racemisierung stattgefunden haben oder es hatten sich dabei durch Umlagerung isomere Amylbromide gebildet. Auffallend ist diese Tatsache insofern, als Le Bel[1]) seinerzeit aus 96,5 proz. d-Amylalkohol mittels Phosphortribromid ein Bromid gewonnen hatte, dessen Drehungsvermögen mit dem aus den Angaben von W. Marckwald und E. Hesse berechneten Werte übereinstimmt. Es handelte sich nun für mich darum, zu untersuchen, ob mein hochdrehendes Bromid nicht vielleicht auch schon teilweise racemisiert war. Dies versuchte ich durch Verseifen des Bromids und durch Bestimmung des Drehungsvermögens für den so regenerierten Amylalkohol festzustellen. Dieser anscheinend so einfachen Aufgabe stellten sich große Schwierigkeiten entgegen, die in der geringen Reaktionsfähigkeit des Amylbromids ihren Grund hatten. Wie Vorversuche zeigten, gelingt es nicht, das Bromid direkt zu verseifen. Selbst mit einem großen Überschuß frisch gefällten feuchten Silberoxyds im Einschlußrohr fünf Stunden auf 130° erhitzt, erhielt ich aus dem Amylbromid nur 16 Proz. der theoretischen Menge Alkohol zurück.

---

[1]) Bull. de la soc. chim. (2) 25, 545 (1876).

Deshalb versuchte ich die Verseifung mittels Silberacetat. 20,2 g aktiver Alkohol wurden mit 30 g Silberacetat $11^1/_2$ Stunden im Ölbad auf 150° erhitzt. Darauf wurden aus dem Ölbad 15 g Amylacetat abdestilliert und das so gewonnene Acetat mit 22proz. Natronlauge 22 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Da der sich bildende Amylalkohol in Wasser schwer löslich ist, so geht die Verseifung nur sehr langsam vor sich. Erhalten wurden 5,5 g Alkohol, der ohne Nachlauf gut überdestillierte. Der Drehungswinkel des regenerierten Amylalkohols betrug $\alpha_D = -1{,}08°$ ($l = 0{,}5$), während der ursprüngliche Alkohol um $\alpha_D = -2{,}29°$ drehte. Es war also starke Racemisierung eingetreten. Dieselbe konnte stattgefunden haben:

1. Bei der Verseifung des Essigesters mit Natronlauge.
2. Bei der Einwirkung von Silberacetat auf Amylbromid.
3. Bei der Bromierung des Alkohols.

Zuerst suchte ich die Frage zu entscheiden, ob das d-Amylacetat beim Verseifen mit Natronlauge racemisiert wird. Zu diesem Zwecke stellte ich mir aus 79,5 proz. d-Amylalkohol und Eisessig den Essigester direkt her. 15,4 g Amylalkohol wurden mit 15,5 g Eisessig unter Zusatz von 6 g konzentrierter Schwefelsäure $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der entstandene Ester wurde mit Wasser ausgefällt, zur Entfernung der Säure mit Sodalösung geschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Überdestillieren erhielt ich 17,8 g d-Amylessigester. Der Drehungswinkel betrug $\alpha_D = +5{,}24°$ ($l = 2$) und $[\alpha]_D = +2{,}9°$. Der Ester wurde sodann genau wie oben angegeben durch vielstündiges Kochen mit Natronlauge verseift. Nach dem Abblasen des

Alkohols mit Wasserdampf, Trocknen und Destillieren gewann ich 7,3 g reinen Amylalkohol zurück. Sein Drehungsvermögen war ungeändert geblieben, ja der regenerierte Alkohol drehte sogar ein paar Grad stärker nach links als der ursprüngliche. Wie später gezeigt wird, beruht dies darauf, daß der aktive Amylalkohol durch Essigsäure schneller esterifiziert wird als der Isoamylalkohol. Es war also im vorliegenden Falle, wie sich auch aus dem Drehungsvermögen des Essigesters zeigte, eine geringe Anreicherung an aktivem Alkohol erfolgt. Bei der Verseifung von Amylacetat mit Natronlauge tritt demnach keine Racemisierung ein.

Um die Untersuchung zur Beantwortung der Frage nach der Racemisierung bei dem aus dem Bromid wiedergewonnenen Alkohol weiterzuführen, verwandelte ich das schwer reagierende Amylbromid in das reaktionsfähigere Amyljodid und suchte aus letzterem in verschiedener Weise den ursprünglichen Alkohol zu regenerieren. Die Überführung des Bromids in Jodid gelang in folgender Weise.

100 g Natriumjodid wurden in 240 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst. In diese Lösung wurden 65 g 95,4 proz. d-Amylbromid eingetragen und das Gemisch darauf 18 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Das in Alkohol schwer lösliche Natriumbromid scheidet sich dabei aus. Von demselben wurde nach vollendeter Umsetzung abgesogen und das gebildete Amyljodid mit Wasser ausgefällt. Eine Trennung des Jodids vom Äthylalkohol durch Fraktionieren ist nämlich nicht möglich infolge der großen Flüchtigkeit des Amyljodids mit Alkoholdämpfen. Nach dem Waschen mit Wasser, dem zur Entfernung freien Jods etwas Natriumbisulfit beigegeben war, wurde das Jodid zum Trocknen und

gleichzeitiger Fortnahme geringer Mengen etwa noch vorhandenen Alkohols mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung durchgeschüttelt und dann über festem Calciumchlorid vollends getrocknet. Bei der darauf folgenden Destillation ging das Amyljodid bei 144 bis 146° über. Gewonnen wurden 66,9 g d-Amyljodid. Der Drehungswinkel desselben betrug $\alpha_D = +4.24°$ ($l = 0{,}5$). Für das reine d-Amyljodid geben W. Marckwald und E. Hesse[1]), die das Jodid direkt aus dem Alkohol und Jodwasserstoffsäure gewonnen hatten, $\alpha_D = +4{,}30°$ ($l = 0{,}5$) an. Danach hätte mein aus 95,4 proz. Alkohol hergestelltes Jodid um $\alpha_D = +4{,}10°$ ($l = 0{,}5$) drehen müssen. Das auf diese Weise aus dem Bromid dargestellte Jodid drehte also auch um ein Geringes höher, als berechnet war.

Da die Verseifung des Bromids mit feuchtem Silberoxyd mißlungen war, versuchte ich zunächst diese Art der Verseifung bei dem reaktionsfähigeren Amyljodid. 21 g Jodid wurden mit frisch gefälltem feuchten Silberoxyd, das ich aus 40 g Silbernitrat durch Fällen mittels Natronlauge erhielt, $4^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der gebildete Alkohol wurde aus dem Ölbade abdestilliert und mit Pottasche getrocknet. Das Ende der Verseifung erkannte ich daran, daß ein Tropfen beim Erhitzen mit Silbernitratlösung keine Jodreaktion mehr gab, eine Umsetzung, die verhältnismäßig leicht vor sich geht und daher zur Erkennung für den Endpunkt der Einwirkung gute Dienste leistet. Erhalten wurden 6,8 g Amylalkohol. Derselbe war indessen noch durch etwas Diamyläther verunreinigt. Von diesem wurde der Alkohol durch Destillation befreit, da der Äther viel höher siedet. Der so gewonnene Amyl-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 1038 (1904).

alkohol besaß einen Drehungswinkel von $\alpha_D = -1{,}49^0$ ($l = 0{,}5$), während der ursprüngliche Alkohol um $\alpha_D = -2{,}29^0$ drehte. Der regenerierte Alkohol war also bedeutend schwächer aktiv. Um zu sehen, ob die geringe Drehung durch eine Beimengung von Diamyläther trotz sorgfältiger Destillation veranlaßt sein konnte, destillierte ich von dem Alkohol noch einmal einen kleinen Teil ab. Sein Drehungsvermögen wurde dadurch nicht im geringsten geändert. Durch einen Zufall fand ich späterhin in einer Arbeit von Klages und Sautter[1]) die Angabe, daß sie bei ihren Arbeiten ein aktives Amyljodid angewandt hätten, von dessen Reinheit sie sich dadurch überzeugt hätten, daß sie durch Verseifen mit Silberoxyd den richtig drehenden Alkohol wiedergefunden hätten. Eine nähere Angabe über die Art und Weise der Verseifung fehlt indessen; auch scheint bei ihnen keine Bildung von Diamyläther stattgefunden zu haben. Eine Erklärung dafür läßt sich nicht finden, da ich meinen Verseifungsversuch zweimal mit ähnlichem Resultate ausgeführt habe. Ich untersuchte daraufhin auch noch, ob vielleicht die Temperatur von Einfluß sei, indem ich frisch gefälltes Silberoxyd mit Alkohol auswusch und so mit Alkohol befeuchtet auf das Amyljodid mehrere Stunden auf dem Wasserbade einwirken ließ. Der vom Äthylalkohol gereinigte Amylalkohol war indessen in fast gleichem Maße racemisiert.

Nach diesem Ergebnis versuchte ich, das Amyljodid mit Kaliumacetat zu verseifen, um zu sehen, ob ich bei veränderten Versuchsbedingungen stets einen Alkohol von demselben geringen Drehungsvermögen erhalten würde oder nicht. 50 g Kaliumacetat

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 649 (1904).

wurden in 150 g Äthylalkohol auf dem Wasserbade gelöst und in die heiße Lösung 33 g Amyljodid gegeben. Nach 18 stündigem Kochen auf dem Wasserbade wurde das gebildete Amylacetat mit Wasser abgeschieden. Nach dem Waschen und Trocknen über Chlorcalcium erhielt ich 17 g Amylacetat. Da dasselbe noch an 40 Proz. Jodid enthielt, wie eine zur Orientierung dienende Bestimmung des spezifischen Gewichts ergab, wurde es nochmals mit 17 g Kaliumacetat in 34 g absolutem Alkohol 23 Stunden gekocht. Erhalten wurden 12,1 g Amylacetat. Es enthielt jedoch noch immer an 5 Proz. Jodid trotz des 41 Stunden währenden Kochens! Der Drehungswinkel des Acetats war dementsprechend zu hoch: $\alpha_D = +1{,}65^\circ$ ($l = 0{,}5$) anstatt $\alpha_D = +1{,}42^\circ$. Letzterer Wert berechnet sich aus dem Drehungsvermögen des reinen 100 proz. d-Amylacetats, das ich zum Vergleich dargestellt hatte.

12 g des so gewonnenen Amylacetats wurden darauf durch 22 stündiges Kochen mit Natronlauge verseift. Erhalten wurden 6 g Amylalkohol, die bei 127—130° übergingen. Der Drehungswinkel betrug $\alpha_D = -2{,}13^\circ$ ($l = 0{,}5$) anstatt $\alpha_D = -2{,}29^\circ$. Der regenerierte Alkohol besaß also praktisch dasselbe Drehungsvermögen wie der, welcher als Ausgangsmaterial gedient hatte, trotz der mannigfachen Operationen, die mit dem Amylalkohol vollzogen waren. Der Unterschied von 10′ im Drehungsvermögen fällt um so weniger ins Gewicht, als die Derivate des d-Amylalkohols rechts drehen, während er selbst linksdrehend ist, und daher eine minimale Verunreinigung an rechtsdrehendem Derivat bereits eine beträchtliche Abnahme des Drehungswinkels hervorruft. Dieses Resultat beweist, daß mein Amylbromid nicht racemisiert war im Gegensatze zu dem

von W. Marckwald und E. Hesse dargestellten. Die Racemisierung des aus dem Amylbromid regenerierten Alkohols war demnach bei der Einwirkung des Silberacetats auf Amylbromid entstanden.

Da bei der Verseifung von Amylbromid mit Silberacetat Racemisierung eingetreten war, untersuchte ich, wie sich das Silberacetat zum Amyljodid verhalten würde. 12,5 g Amyljodid wurden mit 22 g Silberacetat 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Da ein herausgenommener Tropfen beim Erhitzen mit Silbernitratlösung noch eine starke Jodreaktion gab, wurde das Reaktionsprodukt weitere zwei Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt. Der gebildete Essigester wurde darauf aus dem Ölbade im Vakuum abdestilliert. Erhalten wurden 6,5 g Amylacetat vom Drehungswinkel $\alpha_D = +1{,}27°$ (l=0,5), während $\alpha_D = +1{,}42°$ berechnet war. Bereits das Acetat drehte demnach zu schwach, obgleich es durch eine geringe Beimengung von Amyljodid hätte zu hoch drehen müssen. Das erhaltene Amylacetat wurde darauf mit Natronlauge in 22 Stunden verseift. Gewonnen wurden 2,5 g reiner Amylalkohol. Er zeigte einen Drehungswinkel $\alpha_D = -1{,}53°$ (l=0,5) anstatt $\alpha_D = -2{,}29°$. Es war also beim Verseifen des Amyljodids mit Silberacetat ebenso wie beim Amylbromid starke Racemisierung eingetreten.

Nach diesen Versuchen muß dem Silberatom die Schuld an den beobachteten Racemisierungsvorgängen zugesprochen werden. Denn während ich mittelst Kaliumacetat den richtig drehenden Amylalkohol wiedergewonnen hatte, erhielt ich bei der Anwendung von Silberverbindungen für den Verseifungsprozeß stets einen viel zu schwach drehenden Alkohol zurück. Diese Wirkung des Silbers ist sehr interessant, und zugleich ist hiermit neues Material geliefert für die

zuerst von Walden entdeckte Tatsache, daß die verschiedenen Metallverbindungen im stereochemischen Sinne als Reagenzien nicht äquivalent sind. Weitere Untersuchungen, die ich mit gefälltem Quecksilberoxyd sowie anderen Metallverbindungen ausführen wollte, mußte ich leider aufgeben, da bei der geringen Reaktionsfähigkeit des Amyljodids sich stets nur sehr wenig Alkohol bildete. Die Versuche in großem Maßstabe anzustellen, wobei wenigstens beim Quecksilberoxyd ein Erfolg zu erhoffen war, mußte ich mir in Anbetracht der Kostbarkeit des Materials versagen.

Wie schon oben erwähnt, hatte ich mir zur Orientierung über die Zusammensetzung der jedesmal dargestellten Amylacetate aus ganz reinem aktiven Amylalkohol, den Prof. Marckwald von seinen früheren Versuchen noch besaß und mir zu diesem Zwecke zur Verfügung stellte, reines Amylacetat hergestellt und dessen Drehungsvermögen bestimmt. Die Darstellung erfolgte in der Weise, daß ich 6,1 g Alkohol mit 6,1 g Eisessig unter Zusatz von 2,4 g konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade $1^1/_2$ Stunden erwärmte. Das gebildete Amylacetat wurde darauf mit Wasser ausgefällt, mit Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Gewonnen wurden 8,0 g Essigester. Er siedete bei 140—141°. Der Drehungswinkel betrug $\alpha_D = +1{,}49^0$ und demnach die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +3{,}324^0$. Walden[1]), der von einem 81,0 proz. Alkohol ausgegangen war, erhielt bei der Darstellung mittels Acetylchlorid ein Amylacetat von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = +2{,}50^0$ anstatt $[\alpha]_D = +2{,}69^0$. Es drehte demnach

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 638 (1894).

zu schwach. Guye und Chavanne[1]) stellten aus 74,6 proz. Alkohol Amylacetat her und geben für dasselbe $[\alpha]_D = +2{,}53^0$ an. Dieser Wert stimmt mit dem aus meinem reinen Ester berechneten $[\alpha]_D = +2{,}48^0$ überein. Die Art der Darstellung geben die Autoren nicht an. Ferner fanden Guye und Amaral[2]) bei einem 76,6 proz. Alkohol als Ausgangsmaterial für den Ester $[\alpha]_D = +2{,}54^0$ anstatt $[\alpha]_D = +2{,}55^0$. Sie geben ebenfalls die Darstellungsweise nicht an. Ich selbst hatte für ein Amylacetat, das ich mir aus 79,5 proz. Alkohol, wie oben geschildert, bereitet hatte, ein zu hohes Drehungsvermögen gefunden. Der beobachtete Winkel betrug $\alpha_D = +5{,}24^0$ ($l = 2$), woraus sich $[\alpha]_D = +2{,}9^0$ ergibt, während sich die spezifische Drehung zu $[\alpha]_D = +2{,}64^0$ berechnet. Aus diesen Angaben ist ersichtlich, daß der Drehungswinkel des Amylacetats dem Prozentgehalte an aktivem Alkohol, den der zur Darstellung angewandte Amylalkohol ursprünglich besaß, nicht proportional ist. Vielmehr ist das Drehungsvermögen von der Art der Darstellung des Essigesters abhängig, wobei der aktive Amylalkohol schneller oder langsamer als der ihm beigemengte Isoamylalkohol reagieren kann.

---

[1]) Compt. rend. 120, 452 (1895).
[2]) Compt. rend. 120, 1345 (1895).

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Marckwald, der mich zu dieser Arbeit veranlaßte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit unausgesetzt hat zuteil werden lassen.

Lebenslauf.

Am 7. Februar 1885 wurde ich, Ernst Nolda, evangelischer Konfession, in Berlin als Sohn des Bankiers, jetzt Kursmaklers, Arnold Nolda geboren. Ich besuchte bis zur Unterprima das Falk-Realgymnasium, darauf das Dorotheenstädtische Realgymnasium, an dem ich Michaelis 1904 das Abiturientenexamen bestand. Um mich dem Studium der Chemie zu widmen, ließ ich mich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikulieren. Das Sommersemester 1905 verbrachte ich an der Universität in Lausanne, meine übrige Studienzeit wieder in Berlin. Ostern 1907 machte mich Herr Prof. Dr. W. Marckwald zu seinem Privatassistenten, als welcher ich ihm bis Ostern 1908 bei der Leitung der anorganischen Abteilung des Physikalisch-Chemischen Institutes behilflich war.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 9. Juli 1908.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren:

Biedermann, Blasius, Brunner, Dufour, E. Fischer, Gabriel, Haentzschel, Landolt, Marckwald, Nernst, Riehl, Warburg, Wehnelt, Wichelhaus.

Ihnen allen gilt mein aufrichtiger Dank.